

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-023673

(43)Date of publication of application : 06.02.1982

(51)Int.Cl.

C09K 11/465

C01F 11/00

C01F 17/00

C01G 9/00

C01G 11/00

G03C 1/92

(21)Application number : 55-097250

(71)Applicant : KASEI OPTONIX CO LTD

(22)Date of filing : 16.07.1980

(72)Inventor : NISHIMURA
YOSHITSUGU
KODERA NOBORU

(54) FLUORESCENT SUBSTANCE AND RADIATION IMAGE CONVERSION
PANEL USING THE SAME



(57)Abstract:

PURPOSE: A fluorescent substance that is composed of divalent metal fluorohalides of the formula including boron as a coactivator of europium, thus emitting light of high brightness and giving high-sensitive radiation image conversion panels.

CONSTITUTION: Boron is added, as a coactivator of europium, to a divalent metal fluorohalide fluorescent substance of the formula [MII is beryllium, magnesium, calcium; X is chlorine, bromine, iodine; a, x, y, z is in the range of $0.5 \leq a \leq 1.25$, $0 \leq x \leq 1$, $10^{-6} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$, (preferably $10^{-5} \leq y \leq 10^{-2}$), $0 < z \leq 2 \times 10^{-1}$ (preferably $3 \times 10^{-4} = z = 10^{-1}$)] and the resultant fluorescent substance is used as the fluorescent layer of a radiation image conversion panel.

EFFECT: Emitting instant flash of high brightness and showing thermal light emission.

USE: Sensitized paper or CRT utilizing the

prompt emission or thermal fluorescence dosimeter utilizing the thermal light emission.

02 公開特許公報 (A)

昭57-23673

Int. Cl.³
C 09 K 11/465
C 01 F 11/00
17/00
C 01 G 9/00
11/00
G 03 C 1/92

識別記号

庁内整理番号
6785-4H
7106-4G
7142-4G
7202-4G
7202-4G
6791-2H

公開 昭和57年(1982)2月6日

発明の数 2
審査請求 未請求

(全 9 頁)

04 蛍光体および該蛍光体を用いた放射線像変換
パネル

02 発明者 小寺昇

小田原市中町1-1-1-905

04 出願人 化成オプトニクス株式会社

東京都港区浜松町2丁目7番18
号

01 特願 昭55-97250

02 出願 昭55(1980)7月16日

03 発明者 西村芳資

小田原市鴨宮785-1

04 代理人 弁理士 柳田征史 外1名

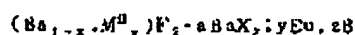
明 細 書

1. 発明の名称

蛍光体および該蛍光体を用いた放射線像
変換パネル

2. 特許請求の範囲

(1) 組成式が



(但し、 M^II はベリリウム、マグネシウム、
カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およ
びカドミウムのうちの少なくとも1種、
 X は塩素、臭素および溴素のうちの少な
くとも1種であり、 a 、 x 、 y および z は
それぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、
 $10^{-4} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ および $0 < z \leq 2 \times 10^{-1}$
なる条件を満たす数である)

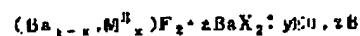
で表わされる2価金属フロロハロゲン化物
蛍光体。

(2) 上記 y が $10^{-3} \leq y \leq 10^{-2}$ なる条件を
満たす数であることを特徴とする特許請求の
範囲第1項記載の2価金属フロロハロゲン化物

蛍光体。

(3) 上記 z が $3 \times 10^{-4} \leq z \leq 10^{-1}$ なる条件
を満たす数であることを特徴とする特許請求
の範囲第1項または第2項記載の2価金属フ
ロロハロゲン化物蛍光体。

(4) 輝度性蛍光体からなる蛍光体層を有する放
射線像変換パネルにおいて、上記輝度性蛍
体が組成式



(但し、 M^II はベリリウム、マグネシウム、
カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およ
びカドミウムのうちの少なくとも1種、
 X は塩素、臭素および溴素のうちの少な
くとも1種であり、 a 、 x 、 y および z は
それぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 10^{-4}
 $\leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ および $0 < z \leq 2 \times 10^{-1}$ なる
条件を満たす数である)

で表わされる2価金属フロロハロゲン化物
蛍光体からなることを特徴とする放射線像
変換パネル。

- (5) 上記 y が 10^{-3} 以上 10^{-1} なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第4項記載の放射線像変換パネル。
- (6) 上記 x が 3×10^{-4} 以上 10^{-1} なる条件を満たす数であることを特徴とする特許請求の範囲第4項または第5項記載の放射線像変換パネル。

3. 発明の詳細な説明

本発明は2価金属フロロハロゲン化物結晶体および蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルに関する。

従来、放射線像を肉眼として見るのには、蛍光増光材料からなる乳剤層を有する写真フィルムを使用する、いわゆる写真法が利用されているが、近年銀塩露の枯渇等の問題から銀塩を使用しないで放射線像を画像化する方法が望まれるようになった。

ところで、ある種の蛍光体はその蛍光体に電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を吸収せしめた後可視光線あるいは赤外線である電磁波で励起すると発光を示す。この現象は「輝尽」と呼ばれ、輝尽を示す蛍光体は「輝尽性蛍光体」と呼ばれるが、銀塩を使用しない放射線像変換方法の1つとして、この輝尽性蛍光体を使用する放射線像変換方法が知られている(米国特許第3,859,527号)。この方法は輝尽性蛍光体からなる蛍光体層を

- 3 -

有する放射線像変換パネル(いわゆる蓄積型放射線像変換パネル)を利用するもので、該パネルの蛍光体層に被写体を透過した放射線を吸収せしめ、しかる後蛍光体層を可視光線あるいは赤外線で励起して輝尽性蛍光体が蓄積した放射線エネルギーを蛍光として放出させ、これを検出することによつて被写体の放射線像を得るものである。この放射線像変換方法を実用するにあつては、放射線がX線等の電離放射線であり被写体が人である場合が多く、従つて被写体の保護措置をできるだけ軽減させることが必要とされる。このような点から放射線像変換パネルに用いられる輝尽性蛍光体としては輝尽の発光強度がより高いものが要求される。

組成式が

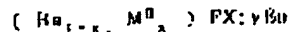


(但し M^II はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、

- 4 -

Xは塩素、臭素およびヨウ素のうちの少なくとも1種であり、 x 、 y および z はそれぞれ $0.5 \leq x \leq 1.25$ 、 $0 \leq x + 1$ および $10^{-3} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ なる条件を満たす数である)

で表わされるユーロピウム付活2価金属フロロハロゲン化物蛍光体は実用的な輝尽性蛍光体であり、放射線を照射し吸収せしめた後450乃至800 nmの光で励起すると高輝度の輝尽発光を示す。このユーロピウム付活2価金属フロロハロゲン化物蛍光体は一部公知である。例えば特開昭55-12143号および特開昭55-12145号には、その組成式が



(但し M^II はマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、Xは塩素、臭素、およびヨウ素のうちの少なくとも1種であり、 x および y はそれぞれ $0 \leq x \leq 0.6$ および $0 \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ なる条件を満たす数である)

- 5 -

- 6 -

たす取である)

で表わされる2価金属フロロハロゲン化物層に結合光体が形成されている。上述のように、輝度増光体を放射線像交換パネルに使用するに際してはより高輝度の輝度増光を示す輝度増光体が望まれるところから、上記ユーロビウム付活2価金属フロロハロゲン化物増光体よりもより高輝度の輝度増光を示す増光体を提供することを目的とするものである。

従つて、本発明は上記従来のユーロビウム付活2価金属フロロハロゲン化物増光体よりもより高輝度の輝度増光を示す増光体を提供することを目的とするものである。

また、本発明は上記従来のユ・ロビウム付活2価金属フロロハロゲン化物増光体からなる増光体層を有する放射線像交換パネルよりも高感度の放射線像交換パネルを提供することを目的とするものである。

本発明者等以上記目的を達成するため上記増光体の付活剤であるユーロビウムの共付

- 7 -

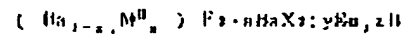
活剤パネルにおいて、上記輝度増光体が上記本発明の2価金属フロロハロゲン化物増光体からなることを特徴とする。

本発明の増光体はX線、γ線等の電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収せしめた後、450乃至800nmの波長の光で励起すると、従来のユーロビウム付活2価金属フロロハロゲン化物増光体よりも著しく高輝度の輝度増光を示す。従つて、本発明の増光体からなる増光体層を有する本発明の放射線像交換パネルは従来のユーロビウム付活2価金属フロロハロゲン化物増光体からなる増光体層を有する放射線像交換パネルよりも著しく高感度である。輝度増光輝度の点から上記本発明の増光体の組成式により好ましい γ および β 値範囲はそれぞれ $10^{-3} \leq \gamma \leq 10^{-2}$ および $3 \times 10^{-1} \leq \beta \leq 10^{-1}$ である。また本発明の増光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線の励起によつても高輝度の近紫外乃至青色

- 9 -

光線について種々の実験を行つてきた。その結果、ユーロビウムの共付活剤として銅を適量量増光体中に含有せしめれば上記増光体の輝度による増光輝度を著しく向上させることができることを見出し本発明を完成するに至つた。

本発明の2価金属フロロハロゲン化物増光体の組成式が



(但しMはベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、Xは塩素、臭素および碘素のうちの少なくとも1種であり、 x, y, z および β はそれぞれ0.5以下、1.25、0.5以下、 $10^{-3} \leq \gamma \leq 2 \times 10^{-1}$ および $0 < \beta \leq 2 \times 10^{-1}$ なる条件を満たす取である)で表わされるものである。

また、本発明の放射線像交換パネルは輝度増光体からなる増光体層を有する放射線像

- 8 -

増光(解時増光)を示す。さらに本発明の増光体は電離放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収せしめた後加熱すると熱増光を示す。

本発明の増光体は以下に述べる製造方法によつて製造される。

先ず増光体原料としては

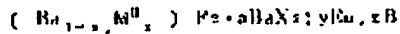
- i) 弗化バリウム(BaF_2)
- ii) 弗化ベリリウム(BeF_2)、弗化マグネシウム(MgF_2)、弗化カルシウム(CaF_2)、弗化ストロンチウム(SrF_2)、弗化亜鉛(ZnF_2)および弗化カドミウム(CdF_2)からなる2価金属弗化物の1種もしくは2種以上、
- iii) 塩化バリウム($BaCl_2$)、臭化バリウム($BaBr_2$)、碘化バリウム(BaI_2)、塩化アンモニウム(NH_4Cl)、臭化アンモニウム(NH_4Br)、および碘化アンモニウム(NH_4I)からなるハロゲン化物の1種もしくは2種以上、

- 10 -

iv) 塩化ユーロピウム (EuCl_3)、酸化ユーロピウム (Eu_2O_3)、弗化ユーロピウム (EuF_3)、硫酸ユーロピウム ($\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$) 等のユーロピウム化合物の1種もしくは2種以上、および

v) 無水硝酸 (H_2O_3)、硝酸 (HNO_3)、硝酸エチル ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$) 等の硝酸化合物の1種もしくは2種以上

が用いられる。上記各螢光体原料を化学量論的に



(但しMはバリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛およびカドミウムのうちの少なくとも1種、Xは塩素、臭素および溴素のうちの少なくとも1種であり、 a 、 x 、 y および z はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $1 \cdot 10^{-6}$ 以下、 2×10^{-1} および $0.2 \leq 2 \times 10^{-1}$ なる条件を満たす数である) なる混合組成式となるように秤量し、ボール

ミル、ミキサーミル等を用いて充分に混合する。なお上記混合組成式の x 値が0である場合には上記螢光体原料i)は不要であり、 x 値が1である場合には上記螢光体原料i)は不要であり上記螢光体原料ii)として少なくともハロゲン化バリウムを用いることを必須とする。また螢光体原料の1つとしてハロゲン化アンモニウム (NH_4X) を用いる場合は上記化学量論以上の過剰のハロゲンXが原料混合物中に存在しうる場合もあるが、これら過剰のハロゲンXは以下に述べる焼成の過程で NH_4X として反応系外へ散逸する。

次に上記原料混合物をアルミナルツボ、石英ルツボ等の耐熱性容器に充填して真空炉中で焼成を行なう。焼成温度は600乃至1000℃が適当であり、好ましくは700乃至950℃である。焼成時間は原料混合物の充満量、採用する焼成温度等によつて異なるが一般に1乃至6時間が適当である。焼成は空気中で行なつてもよいが、アルゴンガス雰囲気、

- 11 -

窒素ガス雰囲気等の中性雰囲気あるいは炭素雰囲気、少量の水素ガスを含む還元ガス雰囲気等の焼成雰囲気中で焼成するのが好ましい。なお、上記焼成条件で一度焼成した焼成物を真空炉外に取り出し、粉砕した後同一条件で再焼成を行なえば得られる螢光体の発光輝度をさらに高めることができる。焼成後得られる焼成物を粉砕し、その後洗浄、乾燥、篩分等の螢光体製造において一般に採用されている各種操作を行なつて本発明の螢光体を得る。

上述のようにして製造される本発明の2価金属フロロハロゲン化物螢光体は従来のユーロピウム付活2価金属フロロハロゲン化物螢光体よりも高輝度の輝光を示し、また高輝度の瞬時発光および熱発光を示す。

図1図は本発明の $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0005\text{Eu}$ 、 0.01B 螢光体に80 KVPのX線を照射した後630 nmの光で励起した場合の輝光の発光スペクトルを示すものである。図1図が

ら明らかになるように、本発明の2価金属フロロハロゲン化物螢光体はユーロピウムのみを付活剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化物螢光体と同様におよそ90 nmに発光スペクトルのピークを有する近紫外乃至青色の輝光を示す。なお、本発明の螢光体をX線、電子線、紫外線等の放射線で励起した場合の瞬時発光の発光スペクトルも図1図に例示される輝光の発光スペクトルと同様のものであつた。本発明の螢光体はその組成が上記組成式の範囲内で変化しても発光スペクトルはほとんど変化せず、いずれの螢光体もおおよそ390 nmに発光スペクトルのピークを有する近紫外乃至青色の輝光および瞬時発光を示す。

図2図は本発明の螢光体の1つである $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0005\text{Eu}, z\text{B}$ 螢光体についての顕微鏡(2値)と、この螢光体に80 KVPのX線を照射した後630 nmの光で励起して輝光を起させた時の発光輝度との関係を示すグラ

- 13 -

- 528 -

- 14 -

フである。第2図において輝度の発光輝度を示す縦軸は、開光が共付与されていない従来の $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2:0.0005\text{Eu}$ 蛍光体の輝度の発光輝度を100とする相対値で示されている。第2図から明らかなようにユーロビウム付与量 (y 値) が一定である場合、x 値が $0 < x \leq 2 \times 10^{-1}$ の範囲にある場合に $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2:0.0005\text{Eu}$ 蛍光体よりも高輝度の輝度発光を示し、この範囲内でも特に $3 \times 10^{-1} \leq x \leq 10^{-1}$ である場合により一層高輝度の輝度発光を示す。なお、第2図は $\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2:0.0005\text{Eu}$ 蛍光体についての x 値と輝度発光輝度との関係を示すグラフであるが、y 値が変化した場合も x 値と輝度の発光輝度との関係は第2図とほぼ同様の傾向にあることが確認された。また他体組成が上記組成式の範囲内で変化しても x 値と輝度の発光輝度との関係は第2図とほぼ同様の傾向にあることが確認された。

- 15 -

長の光で励起される場合に高輝度の輝度発光を示す。

次に本発明の放射線像交換パネルについて説明する。

本発明の放射線像交換パネルは上記本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する。一般に蛍光体層は蛍光体を適当な結合剤中に分散することによつて形成される。蛍光体層が自己支持性のものである場合には蛍光体層自体が放射線像交換パネルとなり得るが、一般にはシート状の支持体の片面あるいは両面に蛍光体層が形成され放射線像交換パネルとされる。さらに通常は蛍光体層の表面(蛍光体層の支持体とは反対側の面)に蛍光体層を物理的にあるいは化学的に保護するための保護膜が設けられる。また蛍光体層と支持体との密着度を高める目的で蛍光体層と支持体との間に下塗り層が設けられてもよい。

本発明の放射線像交換パネルは一般に以下

本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体におけるユーロビウム付与量 (y 値) の範囲は、ユーロビウムのみを付与剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体の場合と同じく $10^{-4} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ である。輝度の発光輝度の点からより好ましい y 値範囲は $10^{-3} \leq y \leq 10^{-2}$ である。また本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体におけるトリウム (x 値) の範囲および BaX_2 値 (a 値) の範囲は、輝度の発光輝度の点から、従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体の場合と同じくそれぞれ $0 \leq x \leq 1$ および $0.5 \leq a \leq 1.25$ に限定される。

本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体の輝度の励起スペクトルもユーロビウムのみを付与剤とする従来の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体のそれとほぼ同じであり、本発明の蛍光体は450乃至800nmの波長の光で励起される場合に輝度発光を示し、この波長範囲内でも特に450乃至700nmの波

- 16 -

のようにして製造される。まず本発明の2価金属フロロハロゲン化物蛍光体1重量部に対して0.01乃至1重量部の結合剤を混合して蛍光体塗布液を調製し、これを適当な塗布方法によつて水平に置かれた支持体上に塗布し、乾燥することによつて蛍光体層を形成し、放射線像交換パネルとする。この場合結合剤としては硝化綿、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン等の粘着層形成に用いられる結合剤が使用される。支持体としてはプラスチックシート、ガラス板、紙、金属板等様々なシート状材料が用いられるが、収縮性、可撓性を有し加工性がよいものが好ましく、従つてポリエステルフィルム、ポリエチレンテフタレートフィルム、セルロースアセートフィルム等のプラスチックシートや紙を用いるのが特に好ましい。蛍光体層の厚度は10乃至1000Åの範囲で適宜設定される。さらに、放射線像交換パネルの蛍光体層

- 17 -

- 529 -

- 18 -

保護膜を設ける場合には、上述のようにして得られた蛍光体層の上に、ポリ塩化ビニル、ポリエチレンテレフタレート、ポリノタアクリレート、酢酸セルロース等の樹脂を適当な溶剤に溶かした塗布液を直接塗布し、乾燥させるか、あるいは予め別に形成されたこれらの樹脂からなる透明薄膜を上記蛍光体層表面に接着して保護膜を形成する。なお支持体上に蛍光体層を設けるに際しては、上述のごとく結合剤中に輝尽性蛍光体を分散してなる塗布液を支持体上に直接塗布して蛍光体層を形成してもよいし、あるいは予め別に形成された蛍光体層を支持体上に接着してもよい。

以上説明したように、本発明の蛍光体は遠赤放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等の放射線を照射し吸収せしめた後450乃至800nmの光で励起するとユーロビウムのみを付活剤とする従来の2価金属ソロホロゲン化合物蛍光体よりも高輝度の輝尽光を示す。

- 19 -

下記(1)~(10)に示されるように各蛍光体原料を秤取り、ボールミルを用いて充分に混合して12種次の蛍光体原料混合物を調製した。

- (1) BaF₂ 175.3g (1モル)、BaBr₂·2H₂O 333.2g (1モル)、EuCl₃ 0.13g (0.0005モル)およびB₂O₃ 0.35g (0.005モル)
- (2) BaF₂ 166.5g (0.95モル)、BaF₂ 1.4g (0.05モル)、BaBr₂·2H₂O 333.2g (1モル)、EuCl₃ 0.13g (0.0005モル)およびB₂O₃ 0.35g (0.005モル)
- (3) BaF₂ 166.5g (0.95モル)、MgF₂ 3.1g (0.05モル)、BaBr₂·2H₂O 333.2g (1モル)、EuCl₃ 0.104g (0.0004モル)およびB₂O₃ 0.35g (0.005モル)
- (4) BaF₂ 166.5g (0.95モル)、CaF₂ 3.9g (0.05モル)、BaBr₂·2H₂O 333.2g (1モル)、EuCl₃ 0.104g (0.0004モル)およびB₂O₃ 0.35g (0.005モル)
- (5) BaF₂ 166.5g (0.95モル)、SrF₂ 5.3g (0.05モル)、BaBr₂·2H₂O 333.2g (1

従つて、本発明の蛍光体からなる蛍光管を有する本発明の放射線体変換パネルはユーロビウムのみを付活剤とする従来の2価金属ソロホロゲン化合物蛍光体からなる蛍光管を有する放射線体変換パネルよりも高輝度である。このように本発明の蛍光体は放射線体変換パネル用蛍光体として特に有用なものであるが、本発明の蛍光体の用途はこれに限られるものではない。すなわち、本発明の蛍光体は電磁放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等で励起すると高輝度の近紫外乃至青色の瞬時発光を示すので、増感板、陰極線管、蛍光ランプ等にも利用することができる。また本発明の蛍光体は電磁放射線、電子線、真空紫外線、紫外線等を照射し吸収せしめた後加熱すると高輝度の熱発光を示すので、陰極線管等にも利用することができる。このように本発明の工業的利用価値は非常に大きい。

次に実施例について本発明を説明する。

実施例

- 20 -

- モル)、EuCl₃ 0.077g (0.0003モル)およびB₂O₃ 0.35g (0.005モル)
- (6) BaF₂ 166.5g (0.95モル)、ZnF₂ 5.2g (0.05モル)、BaBr₂·2H₂O 333.2g (1モル)、EuCl₃ 0.077g (0.0003モル)およびB₂O₃ 0.35g (0.005モル)
- (7) BaF₂ 170.0g (0.97モル)、CdF₂ 4.5g (0.03モル)、BaBr₂·2H₂O 333.2g (1モル)、EuCl₃ 0.104g (0.0004モル)およびB₂O₃ 0.35g (0.005モル)
- (8) BaF₂ 175.3g (1モル)、BaCl₂·2H₂O 244.2g (1モル)、EuCl₃ 0.13g (0.0005モル)およびH₃BO₃ 0.62g (0.01モル)
- (9) BaF₂ 175.3g (1モル)、BaI₂·2H₂O 428.0g (1モル)、EuF₃ 0.084g (0.0004モル)およびH₃BO₃ 0.62g (0.01モル)
- (10) BaF₂ 175.3g (1モル)、BaBr₂·2H₂O 320.0g (0.96モル)、BaCl₂·2H₂O 12.2g (0.05モル)、EuF₃ 0.084g (0.0004モル)およびH₃BO₃ 0.62g (0.01モル)

- 21 -

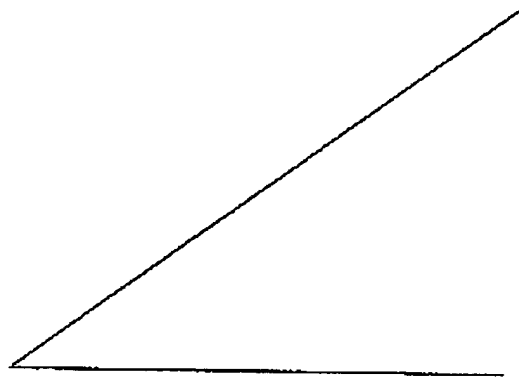
- 530 -

- 22 -

- 00 BaF_2 175.3g (1 モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 326.5g (0.98 モル)、 $\text{BaI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 17.1g (0.04 モル)、 EuCl_2 0.13g (0.0005 モル) および H_2O_3 0.28g (0.004 モル)
- 02 BaF_2 166.5g (0.95 モル)、 MgF_2 3.1g (0.05 モル)、 $\text{BaBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 303.2g (0.91 モル)、 $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 24.4g (0.1 モル)、 EuCl_2 0.13g (0.0005 モル) および H_2BO_3 0.62g (0.01 モル)

次に上記 1 2 種類の蛍光体原料混合物をそれぞれアルミナルンボに詰めて電気炉に入れ、蛍光体原料混合物 (9) および (11) については 2 多の水素ガスを含む窒素ガス雰囲気中で 800℃ の温度で、またそれ以外の蛍光体原料混合物については炭素雰囲気中で 850℃ の温度でそれぞれ 3 時間焼成した。焼成後ルンボを電気炉から取り出して空気中で急冷した。得られた焼成物を粉砕した後、篩にかけて粒子径をそろえ、蛍光体を得た。このようにして製造した 1 2 種類の蛍光体をそれぞれに

80 KVP の X 線を照射した後、分光器 (日立分光光度計 MPF-2A 型) にセットされたキセノンランプから発する光を分光して得た 630nm の光でこれらの蛍光体を励起して輝度発光輝度を測定した。その結果、これらの輝度蛍光体の輝度発光輝度は、下表に示される通り共同活期を用いないこと以外は何一の方法で製造した従来のユーロピウム付添 2 価金属フッロハロゲン化合物蛍光体の同一条件で測定した輝度発光輝度よりも著しく高かった。



蛍光体名	蛍光体の組成式	輝度発光輝度
従来の蛍光体 (1)	$\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0005\text{Eu}$	100
	$\text{BaF}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0005\text{Eu}, 0.01\text{B}$	185
従来の蛍光体 (2)	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Be}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0005\text{Eu}$	100
	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Be}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0005\text{Eu}, 0.01\text{B}$	150
従来の蛍光体 (3)	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Mg}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0004\text{Eu}$	100
	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Mg}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0004\text{Eu}, 0.01\text{B}$	120
従来の蛍光体 (4)	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Ca}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0004\text{Eu}$	100
	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Ca}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0004\text{Eu}, 0.01\text{B}$	130
従来の蛍光体 (5)	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Sr}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0003\text{Eu}$	100
	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Sr}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0003\text{Eu}, 0.01\text{B}$	110
従来の蛍光体 (6)	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Zn}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0003\text{Eu}$	100
	$(\text{Ba}_{0.95}, \text{Zn}_{0.05})\text{F}_2 \cdot \text{BaBr}_2 : 0.0003\text{Eu}, 0.01\text{B}$	155

従来の蛍光体 (7)	$(\text{BaO}_{0.97}, \text{CaO}_{0.03})\text{Fz} \cdot \text{Hafz} \pm 0.0004\text{Eu}$	100
	$(\text{BaO}_{0.97}, \text{CaO}_{0.03})\text{Fz} \cdot \text{Hafz} \pm 0.0004\text{Eu}, 0.01\text{H}$	120
従来の蛍光体 (8)	$\text{BaFz} \cdot \text{BaClz} \pm 0.0005\text{Eu}$	100
	$\text{BaFz} \cdot \text{BaClz} \pm 0.0005\text{Eu}, 0.01\text{H}$	170
従来の蛍光体 (9)	$\text{BaFz} \cdot \text{BaIz} \pm 0.0004\text{Eu}$	100
	$\text{BaFz} \cdot \text{BaIz} \pm 0.0004\text{Eu}, 0.01\text{H}$	150
従来の蛍光体 (10)	$\text{BaFz} \cdot 1.01\text{Ba}(\text{BrO}_{0.95}, \text{ClO}_{0.05}) \pm 0.0004\text{Eu}$	100
	$\text{BaFz} \cdot 1.01\text{Ba}(\text{BrO}_{0.95}, \text{ClO}_{0.05}) \pm 0.0004\text{Eu}, 0.02\text{H}$	120
従来の蛍光体 (11)	$\text{BaFz} \cdot 1.02\text{Ba}(\text{BrO}_{0.98}, \text{IO}_{0.02}) \pm 0.0005\text{Eu}$	100
	$\text{BaFz} \cdot 1.02\text{Ba}(\text{BrO}_{0.98}, \text{IO}_{0.02}) \pm 0.0005\text{Eu}, 0.009\text{H}$	130
従来の蛍光体 (12)	$(\text{BaO}_{0.95}, \text{MgO}_{0.05})\text{Fz} \cdot 1.01\text{Ba}(\text{BrO}_{0.9}, \text{ClO}_{0.1}) \pm 0.0005\text{Eu}$	100
	$(\text{BaO}_{0.95}, \text{MgO}_{0.05})\text{Fz} \cdot 1.01\text{Ba}(\text{BrO}_{0.9}, \text{ClO}_{0.1}) \pm 0.0005\text{Eu}, 0.001\text{H}$	115

※ 輝度発光率は従来の蛍光体を100とする相対値で表わしたものである。

- 26 -

次に上記18種類の本発明の蛍光体それぞれについて、蛍光体8重量部および結合剤1重量部を溶剤（アセトン、酢酸エチルおよび酢酸ブチルの混合液）を用いて混合し、粘度がおよそ5センチメートルの蛍光体塗布液を調製した。次にこの塗布液を水平に置いたポリエチレンテレフタレートフィルム（支持体）上にナイフコーターを用いて均一に塗布し、50℃で乾燥して層厚がおよそ300Åの蛍光体層を形成し、次にこの蛍光体層上に酢酸セルロースのアセトン溶液を均一に塗布し、乾燥して層厚がおよそ8Åの透明保護膜を形成して、18種類の放射線像変換パネルを作製した。これとは別に比較のために上記従来のユーロビウム付着2価金属フロロハロゲン化物蛍光体を用い、上記と同様にして放射線像変換パネルを作製した。

このようにして得られた本発明の放射線像変換パネルの感度（それぞれの放射線像変換パネルに管電圧30KVpのX線を照射した後、

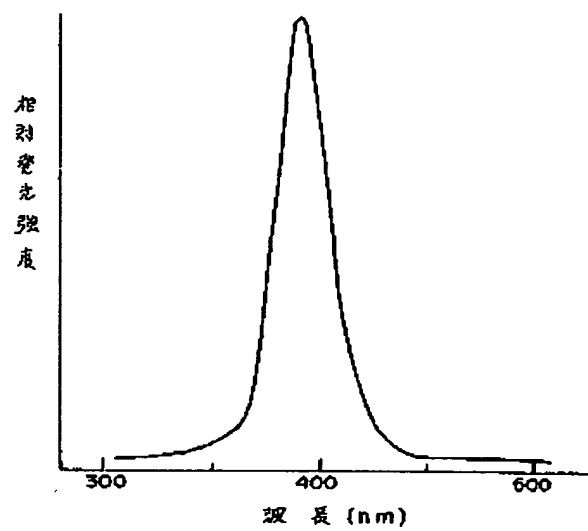
He-Neレーザ光（633nm）で励起した時の輝度による発光輝度）は、上表の蛍光体の輝度発光率の比較の場合と同様に、いづれも比較のために作製した従来のユーロビウム付着2価金属フロロハロゲン化物蛍光体からなる蛍光体層を有する放射線像変換パネルよりも高かった。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の蛍光体の輝度発光スペクトルを例示するグラフである。

第2図は本発明の蛍光体における共付着剤量（2価）と輝度発光率との関係を示すグラフである。

第 1 図



第 2 図

